

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-206666
(43)Date of publication of application : 01.12.1983

(51)Int.Cl. C08L 77/00
//(C08L 77/00
C08L 23/26)

(21)Application number : 57-089256 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
(22)Date of filing : 26.05.1982 (72)Inventor : SHIMIZU SENZO
NOMURA ISAO
YAMAMIYA KAZUO

(54) POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled composition having improved ductility, toughness and impact resistance, by kneading and compounding an a polyamide resin composition composed of MX nylon and nylon 66 with an ethylene copolymer modified with an α,β -unsaturated carboxylic acid.

CONSTITUTION: 100pts.wt. of a polyamide resin composition composed of 1W 99pts.wt. of MX nylon which is a polyamide resin derived from xylylenediamine (m-xylylenediamine content is \geq 60%) and an α,ω -straight-chain aliphatic dibasic acid (especially adipic acid) and 99W1pts.wt. of nylon 66, is compounded under melting, with 3W100pts.wt. of an ethylene copolymer modified with an α,β -unsaturated carboxylic acid derived from a copolymer of ethylene and a \geq 3C α -olefin and/or \geq 4C diene compound and 0.05W1.5wt%, based on the copolymer, of an α,β -unsaturated carboxylic acid or its acid derivative. Addition of 5W 150wt%, based on the composition, of an inorganic filler is another preferable embodiment of the invention.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭58—206666

⑬ Int. Cl. ³ C 08 L 77/00 //(C 08 L 77/00 23/26)	識別記号 6609—4 J	厅内整理番号 7142—4 J	⑭ 公開 昭和58年(1983)12月1日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	------------------	--------------------	---

(全 6 頁)

⑯ ポリアミド系樹脂組成物

⑭ 特 願 昭57—89256
 ⑭ 出 願 昭57(1982)5月26日
 ⑭ 発明者 清水仙三
 平塚市東八幡5丁目6番2号三
 菱瓦斯化学株式会社高分子研究
 所内
 ⑭ 発明者 野村勇夫
 平塚市東八幡5丁目6番2号三

⑭ 発明者 山宮和夫
 平塚市東八幡5丁目6番2号三
 菱瓦斯化学株式会社高分子研究
 所内
 ⑭ 出願人 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5
 番2号

菱瓦斯化学株式会社高分子研究
 所内

明細書

1. 発明の名称

ポリアミド系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) キシリレンジアミンと α , ω 一直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂
 1 ~ 9 9 重量部とナイロン 6 6 9 9 ~ 1
 重量部とからなるポリアミド樹脂組成物
 1 0 0 重量部

と

(b) エチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィン及び / 又は炭素数 4 以上のジエン化合物との共重合体と、該共重合体に対し 0 . 0 5 ~ 1 . 5 重量 % の α , β -不飽和カルボン酸又はその酸誘導体とを反応させて得られる α , β -不飽和カルボン酸変成エチレン共重合体 3 ~ 1 0 0 重量部
 とからなるポリアミド系樹脂組成物

(2) 無機充填剤を 5 ~ 1 5 0 重量 % を添加して

なる特許請求の範囲第 1 項記載のポリアミド
 系樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアミド樹脂系組成物に関する。詳しくは改良された延性、韧性及び耐衝撃性を有するポリアミド樹脂系組成物に関する。

メタキシリレンジアミンを主成分とするキシリレンジアミンと α , ω 一直鎖脂肪族二塩基酸とから合成されるポリアミド樹脂(以下「MXナイロン」と略称)は高弹性繊維、あるいは2軸延伸フィルムとして工業的に注目されている。しかし、無延伸状態では常温で脆性破壊する性質をもち、耐衝撃性が劣るため、長い間無延伸製品が工業的に価値を見出しえなかつた。

宮本等は、MXナイロンにガラス繊維等を配合することにより上記欠点が大いに改善され、化学的性質、熱的性質、機械的性質等の優れた成形材料ないし、成形物が得られることを見出した(特公昭54-32458)。かかるガラス繊維で強化されたMXナイロンは、その優れ

た物性故に、エンジニアリング プラスチックとしてその将来は大いに期待されているが、しかしながらその延性と韌性は十分とは言えない。

一般にポリアミド樹脂の耐衝撃性を改善するために種々の方法が提案されている。例えば英國特許998,439号は線状ポリアミド50～99%及びオレフィン共重合体粒子1～50%の混合物を含んでおり、且つオレフィン共重合体が0.1～10モル%の酸基を含有する熱可塑性樹脂組成物を開示している。また、米国特許3,845,163号では成形物の韌性を改良するため α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体で酸基の少くとも10%が金属イオンにて中和されているイオン性共重合体との樹脂組成物とすることが示されている。しかしこれらの特許に示された組成物は成形品の耐衝撃性についてなお不十分であり、またその組成物の成形性が十分ではない。特に組成物がガラス繊維、炭酸カルシウム等の無機充填剤を含有する場合、その成形性、流動性に問

題があり改良が永年望まれていた。

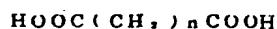
MXナイロンは、ナイロン6、ナイロン66等汎用ポリアミド樹脂と基本的物性、結晶化挙動等が大きく異なるため、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体又はこれらと類似の共重合体の添加等、従来汎用ポリアミド樹脂に行なわれている技術によるだけでは優れた性能と作業性を有する成形材料を得ることは出来ない。MXナイロンは比較的結晶化速度がおそく成形収縮率がきわめて小さい材料であり、成形物の金型からの離形が困難な場合がある。さらに結晶化又は成形物の固化に要する時間が長くなり、成形サイクルが著しく長くなる場合がある等多くの不都合が生ずる。

本発明者らは、成形性と耐衝撃性とに優れたMXナイロン成形材料を得るべく観察研究の結果、本発明に到達した。

而して本発明は、(a) MXナイロン1～99重量部好ましくは50～99重量部とナイロン66 99～1重量部好ましくは50～1重量部

とからなるポリアミド樹脂組成物 100重量部と、(b)エチレンと炭素数3以上の α -オレフィン及び/又は炭素数4以上のジエン化合物との共重合体と、該共重合体に対し0.05～1.5重量%の α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸誘導体とを反応させて得られる α 、 β -不飽和カルボン酸変性エチレン共重合体 3～100重量部とからなるポリアミド系樹脂組成物である。

本発明で使用するMXナイロンは、メタキシリレンジアミン単独またはメタキシリレンジアミン 60%以上、パラキシリレンジアミン 40%以下のシアミン混合物と、一般式



で表わされる炭素数6ないし12($n=4\sim 10$)の α 、 ω -直鎖脂肪族二塩基酸たとえば、アシビン酸、セバシン酸、スペリン酸、ウンデカン2酸、ドデカン2酸などとの重縮合反応によつて合成されるポリアミド樹脂である。成形性、成形物性能等のバランスを考慮すると、上

記 α 、 ω -直鎖脂肪族二塩基酸中でアシビン酸が特に好適である。

本発明においては、MXナイロンとナイロン66とからなるポリアミド樹脂組成物に対し、その耐衝撃性を向上させる為、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィン及び/又は炭素数4以上のジエン化合物との共重合体(以下未変性エチレン共重合体と略記する)と α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸誘導体とを反応させて得られる α 、 β -不飽和カルボン酸変性エチレン共重合体が添加されるが、かかる炭素数3以上の α -オレフィン及び炭素数4以上のジエン化合物としては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルベンテン-1、4-メチルブテン-1、ヘキサジエン、ノルボルナジエン、ブタジエン、イソブレン等が適当であり、而して未変性エチレン共重合体としては、下記の組合せからなる交互又はランダム共重合体が適当である。

エチレン/プロピレン、エチレン/ブタジ

ン／1，4-ヘキサジエン、エチレン／プロピレン／ノルボナジエン、エチレン／プロピレン／シシクロペンタジエン、エチレン／プロピレン／5-プロペニル-2-ノルボルネン等

又、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸誘導体としては、マレイン酸、フマル酸又はこれらのエステルもしくは酸無水物が適当である。反応させる量は未変性エチレン共重合体に対し0.05～1.5重量%であり、これより多すぎても、少なすぎてもポリアミド樹脂組成物の耐衝撃性を向上させるに有効でない。

変性の為の反応は、常法に従い未変性エチレン共重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸を添加し、通常150～300°Cで溶融混練することにより容易に実施しうる。

溶融混練については、一般にはスクリュー押出機を用いることが出来る。勿論反応を効率よく起こさせるために、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-3-ヒドロ-2-オキシ-3-ヘキシ-3-等の有機過酸化物を未変性エ

本発明の組成物としてのポリアミド系樹脂組成物 100重量部に対しガラス繊維、炭酸カルシウム等無機質の充填剤 5～150重量部を混合溶融してなるポリアミド系樹脂組成物も望ましい態様の一つである。

本発明の組成物は1種又は2種以上の通常の添加剤、例えば酸化、熱及び紫外線等による劣化に対する安定剤、防止剤、核化剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤等で変性されても良い。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中、特にことわりのないかぎり「部」は「重量部」を表わす。

実施例 1

ナイロンMXD6(メタキシリレンジアミンとアジピン酸とから得られるポリアミド樹脂、以下同じ) 84.2部、ナイロン66 50部、エチレン-プロピエン共重合体(エチレン/プロピレンモル比1.7、平均分子量25万、結晶

モル比0.01～0.05重量%用いてもよい。又溶融混練に際しMXナイロンとナイロン66とからなるアミド樹脂組成物の一部又は全部を更に添加することも可能であり、むしろ好ましい態様の一つである。但しこの場合、温度はポリアミドの融点より高くすることが必要である。更に又組成物の一成分として用いられる未変性エチレン共重合体の一部だけを α 、 β -不飽和カルボン酸で変性し、残余の未変性エチレン共重合体と共に用いることも可能である。

本発明のポリアミド系樹脂組成物は、前記した変性の為の溶融混練の際に全成分を同時に溶融混練する方法の他、一部の成分で変性の為の反応を行なつた後の生成物と、該反応の際に添加しなかつた残りの成分とを溶融混練する方法により製造され、その際、押出機又はこれに類似する装置が用いられる。溶融混練温度は、ポリアミド樹脂組成物の融点より高い温度とすることが必要である。

化度1%以下、以下「エチレン共重合体I」という) 100部、無水マレイン酸 2部、パーキミルD(日本油脂製ジクミルペルオキシド、以下同じ) 0.6部を混合機で混合した後、単軸スクリュー型押出機を用い、シリンダー温度270°Cで溶融混練した後、水冷ペレット化してポリアミド樹脂組成物(A)を得た。このペレットを用い試験片を成形し物性試験に供した。

試験片成形条件は以下の通りである。

金型温度	130°C
樹脂温度	260°C
射出時間	1.5秒
冷却時間	1.5秒

試験片の形状、試験法は以下に示したASTMに従つて行なつた。

引張強度	ASTM D 638
伸び率	ASTM D 638
引張弾性率	ASTM D 638
曲げ強度	ASTM D 790
曲げ弾性率	ASTM D 790

アイソント衝撃 ASTM D 256
熱変形温度 ASTM D 648

試験結果を表1に示した。

実施例 2

(1) [グラフト共重合体の製造]

エチレン共重合体 I 9591部、無水マレイン酸 403部、パークミル D 5.7部を混合して後、単軸スクリュー型押出機を用い、シリンドー温度 250°Cで溶融混練した後、水冷ペレット化し無水マレイン酸グラフト共重合体 (b)を得た。

(2) [ポリアミド樹脂組成物の製造]

無水マレイン酸グラフト共重合体 (b) 3000部、ナイロン MXD6 6500部、ナイロン 66 500部を混合した後、単軸スクリュー型押出機を用い、シリンドー温度 270°Cで溶融混練した後、水冷ペレット化してポリアミド樹脂組成物 (c)を得た。このペレット状樹脂組成物で試験片を成形し、物性試験に供した。試験片

を行なつた。試験結果を表1に示した。

実施例 4

(1) [グラフト重合体の製造]

エチレン共重合体 I 5000部、無水マレイン酸 50部、パークミル D 3.9部を混合した後、単軸スクリュー型押出機で溶融混練（シリンドー温度：250°C）し、押出したストランドを水冷、ペレット化して無水マレイン酸グラフト共重合体 (d)を得た。

(2) [ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造]

無水マレイン酸グラフト共重合体 (d) 999部、ナイロン MXD6 4500部、ナイロン 66 500部、ガラス繊維（3mmチヨツブドストランド）4000部を混合して後、単軸スクリュー型押出機を用いシリンドー温度 270°Cで溶融混練した後、水冷、ペレット化し、ポリアミド樹脂組成物 (e)を得た。この樹脂組成物 (e)から試験片を成形し、物性試験に供した。

試験結果を表1に示した。

特開昭58-206666(4)

成形条件及び試験条件は実施例1の通りである。
試験結果を表1に示した。

実施例 3

(1) [グラフト共重合体の製造]

エチレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエン（モル比 50/47/3）共重合体 8000部、無水マレイン酸 80部、パークミル D 4.8部を混合した後、単軸スクリュー型押出機を用い、シリンドー温度 250°Cで溶融混練した後、水冷ペレット化し、無水マレイン酸グラフト共重合体 (c)を得た。

(2) [ポリアミド樹脂組成物の製造]

無水マレイン酸グラフト共重合体 (c) 1300部、ナイロン MXD6 8200部、ナイロン 66 500部を混合した後、単軸スクリュー型押出機を用い、シリンドー温度 270°Cで溶融混練した後、水冷、ペレット化し、ポリアミド樹脂組成物 (f)を得た。

実施例 (1)と同様に試験片を成形し、物性試験

実施例 5

(1) [ポリアミド樹脂組成物の製造]

実施例4で得た無水マレイン酸グラフト共重合体 (d) 1671部、ナイロン MXD6 7497部、ナイロン 66 831部を混合した後、単軸スクリュー型押出機を用い、シリンドー温度 270°Cで溶融混練した後、水冷、ペレット化し、ポリアミド樹脂組成物 (g)を得た。

(2) [ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造]

ポリアミド樹脂組成物 (g) 6000部、ガラス繊維（3mmチヨツブドストランド）4000部を混合して後、単軸スクリュー型押出機を用いシリンドー温度 270°Cで溶融混練した後、水冷、ペレット化し、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物 (h)を得た。試験結果を表1に示した。

実施例 6

(1) [無水マレイン酸グラフト共重合体の製造]

エチレン共重合体 I 5000部、無水マレ

イン酸 50部、パークミルD 3.9部、ナイロンMXD6 500部を混合して後、単軸スクリュー型押出機を用いて、シリンダー温度270℃で溶融混練した後、押出したストランドを水冷、ペレット化し、無水マレイン酸グラフト共重合体(f)を得た。

(2) [ポリアミド樹脂組成物の製造]

無水マレイン酸グラフト共重合体 2019部とナイロンMXD6 798.1部とを混合して後、単軸スクリュー押出機を用いてシリンダー温度270℃、溶融混練し、水冷、ペレット化して、ポリアミド樹脂組成物F'を得た。

(3) [ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造]

ポリアミド樹脂組成物F' 549.9部と、ナイロン66 500部、ガラス繊維 4001部(3mmチヨツブドストランド)を混合して後、単軸スクリュー押出機を用いてシリンダー温度270℃で溶融混練して後、水冷、ペレット化してガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物Fを得た。試験結果を表1に示した。

表 1

実施例(比較例)		1	2	3	比1	4	5	6	比2
引張強度 (kg/cm ²)	83.4	43.5	71.9	95.9	127.7	180.4	120.2	224.0	
引張伸び率 (%)	0.7	>10	>10	2.1	2.2	2.7	3.4	1.9	
引張弾性率 (10 ³ kg/cm ²)	37.4	10.3	34.8	51.3	112.8	113.9	88.0	147.0	
曲げ強度 (kg/cm ²)	124.5	58.7	102.2	161.5	165.3	246.7	145.9	304.0	
曲げ弾性率 (10 ³ kg/cm ²)	34.6	17.6	29.2	47.7	100.3	100.3	73.6	137.0	
アシソット衝撃強度 "V" (ノック付 kg/cm)	6.7	46.0	12.1	1.61	12.8	16.6	24.7	8.9	
アシソット衝撃強度 "V" (ノックなし kg/cm)	56.7	>157	>157	42.6	118	108	88.0	64.0	
熱変形温度 (℃)	90	79	85	92	215	206	195	227	

比較例1と比較例2

比較例1ではナイロンMXD6の成形材料としての評価を表1に、比較例2ではナイロンMXD6 5500部、ナイロン66 500部、ガラス繊維(3mmチヨツブドストランド)4000部から溶融混練してなる成形材料の物性評価を表1に示した。

特許補正書

昭和58年6月28日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第89256号

2. 允明の名称

ポリアミド樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区九の内二丁目5番2号

名称 三亜瓦斯化学株式会社

代表者 長野和吉



4. 補正の対象

明細書の「允明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第2頁第4行目及び同第6行目

「ポリアミド樹脂系組成物」を「ポリアミド系樹脂組成物」に訂正する。



- ② 明細書第8頁第1~3行目
「溶剤」を「溶融」に訂正する。
- ③ 明細書第10頁第7行目、第11頁第1~3行目、第11頁第18~19行目、第12頁第1~3行目、第12頁第18~19行目、第13頁第1~11目、第13頁第1~8行目、第14頁第2行目、第14頁第8行目、第14頁第9行目、第14頁第10行目、第14頁第14~15目、第15頁第7目、第15頁第1~2行目、第15頁第1~3行目、第15頁第1~4行目及び第15頁第1~9行目
「ポリアミド樹脂組成物」を「ポリアミド系樹脂組成物」に訂正する。